

39



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 58 016 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 F 17/00
C 08 F 4/44
C 08 F 4/64

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Braunschweig, Holger, Dr., 52074 Aachen, DE;
Koblinski, Carsten von, 52070 Aachen, DE

DE 198 58 016 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Neue Metallocenkomplexe
- ⑯ Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganische Gruppe trägt.

DE 198 58 016 A 1

DE 198 58 016 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganische Gruppe trägt.

Metallocenkatalysatoren gewinnen immer mehr Bedeutung zur Polymerisation von α -Olefinen. Insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen zeigen Metallocenkatalysatoren vorteilhaftes Verhalten, da sie einen besonders gleichmäßigen Comonomereinbau in das Copolymerat bewirken. Unter den Metallocenkatalysatoren haben insbesondere verbrückte Metallocenkomplexe besonderes Interesse hervorgerufen, da sie in der Regel eine höhere Produktivität als die unverbrückten Komplexe aufweisen, einen besonders guten Comonomereinbau bewirken und außerdem zum Beispiel geeignet zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen sind.

Verbrückte Metallocenkomplexe, in denen die Cyclopentadienylreste durch SiMe_2 - oder C_2H_4 -Brücken verbunden sind, sind seit langem bekannt. Solche Metallocenverbindungen werden z. B. in EP-A-336 128 beschrieben.

Neben den Metallocenkomplexen, bei denen die Cyclopentadienylreste durch Silizium- oder Kohlenstoffatome verbrückt sind, sind auch solche verbrückten Metallocene bekannt, in denen eines oder mehrere Boratome die Brückenfunktion übernehmen. So sind z. B. Bor-verbrückte Metallocenkomplexe bekannt, bei denen das Boratom einen Alkyl- oder Arylsubstituenten trägt (J. Organomet. Chem., 1997, 536-537, 361). Die Herstellung dieser Metallocenkomplexe ist jedoch sehr aufwendig; über Polymerisationsen mit diesen Komplexen ist nichts bekannt.

In DE-195 39 650 werden ebenfalls verbrückte Metallocenkomplexe beschrieben, die unter anderem Bor als Brückenglied enthalten können. Die Boratome mit Brückenfunktion können mit verschiedenen Resten wie Alkyl, Aryl, Benzyl und Halogenen und auch durch Alkoxy oder Hydroxygruppen substituiert sein. Über das Polymerisationsverhalten dergartiger Metallocenkomplexe ist wiederum nichts bekannt.

In Organometallics, 1997, 16, 4546, werden Bor-verbrückte Metallocene beschrieben, in denen das Borbrückenatom durch eine Vinylgruppe substituiert ist und zusätzlich durch eine Lewis-Base koordiniert wird. Die Ausbeuten bei der Synthese dieser Komplexe sind allerdings sehr schlecht und die Polymerisation von Ethylen verläuft unbefriedigend und führt nur zu niedermolekularem Polymer.

In EP-A-0 628 566 werden verbrückte Metallocenkomplexe beschrieben, deren generische Formel als Brückenatomen neben Kohlenstoff, Silizium, Zinn, Germanium, Aluminium, Stickstoff und Phosphor auch Bor nennt und in denen diese Brückenatome durch eine Vielzahl von Substituenten, unter denen unter anderem die Dialkyaminogruppe genannt wird, substituiert sein können. Metallocenkomplexe mit Amino-substituierter Borbrücke werden jedoch an keiner Stelle explizit genannt, noch werden Eigenschaften solcher Komplexe beschrieben.

Die im Stand der Technik bekannten Bor-verbrückten Metallocenkomplexe sind jedoch zum großen Teil schwer herstellbar und bieten nicht oder nur sehr eingeschränkt die Möglichkeit, durch Elektronen drückende Substituenten am Boratom die elektronischen Verhältnisse in den Cyclopentadienylgruppen zu beeinflussen und somit Einfluß auf die katalytische Aktivität der Komplexe nehmen zu können.

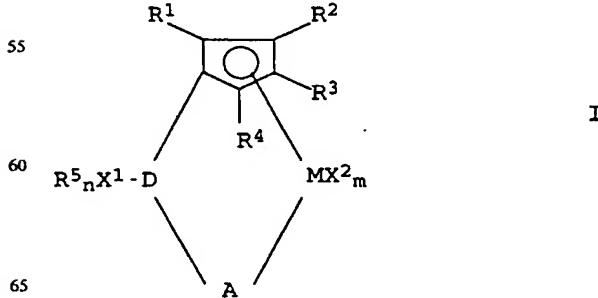
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Metallocenkomplexe bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen, die einfach herzustellen sind, und welche insbesondere die Möglichkeit bieten, die elektronischen Verhältnisse an den Cyclopentadienylresten zu beeinflussen.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Metallocenkomplexe gefunden. Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Metallocenkomplexe sowie die Verwendung der Metallocenkomplexe als Katalysatorkomponente für die Homo- und Copolymerisation von C_2O_{10} - α -Olefinen gefunden.

Als Element der Gruppe III des Periodensystems sind besonders Bor und Aluminium zu nennen, wobei Bor besonders bevorzugt ist.

Unter dem einzigen weiteren Substituenten, der, neben den Bindungen zu einem Cyclopentadienylrest und den anderen Bestandteilen des Brückengliedes, die dritte vom Element der Gruppe III des Periodensystems ausgehende Valenz besetzt, sind besonders solche stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganischen Gruppen zu nennen, die neben diesen Heteroatomen bis zu 20 Kohlenstoff- und bis zu 4 Siliziumatome enthalten.

Die Metallocenkomplexe der vorliegenden Erfindung können 1 oder 2 Cyclopentadienylreste enthalten. Bevorzugt sind Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I



in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:
M ein Metallatom der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems,

DE 198 58 016 A 1

D ein Element der Gruppe III des Periodensystems

R¹, R², R³, R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5-7-gliedriges Cycloalkyl, welches seinerseits mit einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe substituiert sein kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁴ auch 5-7-gliedrige cyclische Gruppen bilden können, welche ihrerseits mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen oder SIR⁶₃-Gruppen substituiert sein können oder weitere anellierte Ringsysteme enthalten können,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder -Arylalkyl oder C₁-C₁₀-Trialkylsilyl,

R⁶ C₁- bis C₄-Alkyl,

5

m Zahl der Nebengruppe des Metallatoms M minus 2,

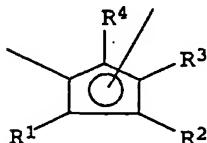
n 2 wenn X¹ Stickstoff oder Phosphor bedeutet, 1 wenn X¹ Schwefel bedeutet,

X¹ Stickstoff, Phosphor oder Schwefel,

X² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Hydrocarbyl, N(C₁-C₁₅-Hydrocarbyl)₂ oder Halogen,

10

A ein Rest



15

oder ein Rest, welcher über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist.

20

Als Metallatome M kommen insbesondere die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, also Titan, Zirkonium und Hafnium, wobei Titan und Zirkonium und insbesondere Zirkonium besonders bevorzugt sind.

Die Cyclopentadienylgruppen in Formel I können substituiert oder unsubstituiert sein. Unter den substituierten Metallocenkomplexen zeigen besonders solche, die mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sind, besonders vorteilhafte Eigenschaften. Als Alkylsubstituenten sind z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl zu nennen. Die Cyclopentadienylreste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei besonders einfache und doppelt substituierte Cyclopentadienylreste sich als vorteilhaft erwiesen haben. Bevorzugt sind weiterhin solche Cyclopentadienylreste, in denen 2 benachbarte Reste R¹ bis R⁴ zu 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Gruppen verbunden sind. Zu nennen sind beispielsweise Cyclopentadienylgruppen, die sich vom Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl ableiten, wobei diese Ringsysteme ihrerseits wieder mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder auch mit Trialkylsilylgruppen substituiert sein können.

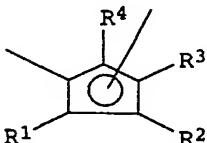
25

Bei den erfundungsgemäßen Metallocenkomplexen mit 2 Cyclopentadienyleinheiten ist das Brückenatom des Elements der Gruppe III des Periodensystems direkt mit diesen beiden Cyclopentadienyleinheiten verbunden.

30

Unter diesen Dicyclopentadienylkomplexen sind besonders Metallocenkomplexe, in welchen A ein Rest

35



40

ist, bevorzugt.

Im Falle von Monocyclopentadienylkomplexen ist dagegen der Rest A kein Cyclopentadienylrest, sondern ein Rest, welcher über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist. Als Gruppe A kommen insbesondere folgende Atome oder Gruppen in Betracht: -O-, -S-, -NR⁹-, -PR⁹-, oder ein neutraler 2-Elektronendonator-Ligand, wie -OR⁹, -SR⁹, -NR⁹₂ oder -PR⁹₂. R⁹ hat dabei die Bedeutung von Wasserstoff oder Alkyl-, Aryl-, Silyl-, halogenierten Alkyl- oder halogenierten Arylgruppen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Metallocenkomplexe, in welchen A eine Gruppe

45

-ZR⁷₂-NR⁸

50

ist, in welcher

Z Silizium oder Kohlenstoff und

R⁷, R⁸ Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl oder Kombinationen dieser Reste mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatomen bedeuten.

55

Als Reste R⁷ und R⁸ sind dabei insbesondere Wasserstoff, Trimethylsilyl, Methyl, tert. Butyl oder Ethylgruppen zu nennen. Z ist vorzugsweise ein Kohlenstoffatom.

60

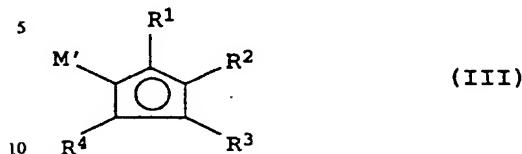
In den erfundungsgemäßen Metallocenkomplexen ist das Brückenatom des Elements der Gruppe III des Periodensystems, welches an sich lewissäuren Charakter hat, mit einer Verbindung mit Lewisbasen-Charakter substituiert. Der Lewisbasen-Substituent beeinflusst durch seine Elektronendonator-Funktion die elektronischen Verhältnisse am Cyclopentadienylrest und damit auch die elektronische Umgebung des Metallatoms. Der Lewisbasen-Substituent kann über ein Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom an das Brückenatom des Elements der Gruppe III des Periodensystems gebunden sein, wobei Substituenten mit einem Stickstoffatom besonders bevorzugt sind. Das Atom X¹ kann entweder Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Trialkylsilylgruppen tragen. Als Alkylgruppen kommen dabei insbesondere C₁- bis C₄-Alkylgruppen und ganz besonders Methyl- oder Ethylgruppen in Betracht.

65

Das Zentralatom M ist außer mit den genannten Liganden weiterhin mit Liganden X² substituiert. Als Liganden X² kommen insbesondere niedere Alkylgruppen wie Methyl und Ethyl in Betracht, bevorzugt ist X² jedoch Halogen und besonders bevorzugt Chlor.

DE 198 58 016 A 1

Die erfundungsgemäßen Metallocenkomplexe können auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Als vorteilhaft z. B. für Verbindungen mit einem Borbrückenatom hat sich ein Verfahren zur Herstellung solcher Metallocenkomplexe erwiesen, bei dem man eine Verbindung $R^5_nX_1-BY_2$ (II), in welcher Y Halogen bedeutet, mit einer Verbindung



in welcher M' ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, in Gegenwart eines Metallalkyls umgesetzt und dann das Reaktionsprodukt mit einer M-Halogenid-Verbindung und zuletzt mit einem Oxidationsmittel reagieren lässt.

In Formel (II) ist Y vorzugsweise Chlor. Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) ist z. B. in Angew. Chem. 1964, 76, 499 beschrieben. Die Synthese der erfundungsgemäßen Metallocenkomplexe nach den oben beschriebenen Verfahren ist besonders einfach und kann in nur einem Reaktionsgefäß vorgenommen werden. Das Metallalkyl dient dabei als Deprotonierungsreagenz, vorzugsweise werden Alkali- oder Erdalkalialkyle und insbesondere Butyllithium eingesetzt. Als N-Halogenidverbindung sind z. B. Titantrichlorid-Derivate, besonders bevorzugt Titantrichlorid-tris-THF-addukt zu nennen. Als Oxidationsmittel in der abschließenden Oxidationsreaktion kann beispielsweise Bleidichlorid eingesetzt werden. Der Metallocenkomplex kann nach Filtration des Reaktionsgemisches aus der Lösung isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Metallocenkomplexe können als Katalysatorkomponenten für die Homo- und Copolymerisation von C₂- bis C₁₀- α -Olefinen verwendet werden. Zur Polymerisation ist es im allgemeinen erforderlich, die Metallocenkomplexe durch geeignete Metalloceniumionen-bildende Verbindungen in einen kationischen Komplex zu überführen. Als geeignete Metalloceniumionen-bildende Verbindungen kommen z. B. Aluminoxane, vorzugsweise solche mit einem Oligomerisierungsgrad von 3 bis 40, besonders bevorzugt von 5 bis 30 in Betracht.

Neben den Aluminoxanen sind als kationenbildende Verbindungen insbesondere Boran- und Boratverbindungen zu nennen, die ein nichtkoordinierendes Anion darstellen oder in ein solches überführt werden können, und mit dem Metalloceniumkomplex ein Ionenpaar bilden können. Geeignete derartige Aktivierungsreagenzien für die Metallocenkomplexe sind dem Fachmann geläufig und werden beispielsweise in EP-B1-0468537 beschrieben.

Besonders für Polymerisationen in der Gasphase und in Suspension kann es erforderlich sein, die Metallocenkomplexe und ggf. die Aktivierungsreagenzien auf Trägermaterialien aufzubringen. Solche Trägermaterialien und Methoden zum Trägern von Katalysatorkomplexen sind dem Fachmann hinreichend bekannt. Als Trägermaterialien kommen insbesondere anorganische Oxide wie Kieselgel, Aluminiumoxid oder Magnesiumsalze in Betracht.

35 Mit Hilfe der genannten Katalysatorsysteme lassen sich Polyolefine, insbesondere Polymerisate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von C₂-C₁₀-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Ent-1-en und Hex-1-en verwendet werden. Besonders geeignet sind diese Katalysatorsysteme für die Copolymerisation von Ethylen mit But-1-en oder Hex-1-en.

Als Polymerisationsverfahren kommen alle bekannten Verfahren in Betracht, also beispielsweise Gasphasenverfahren, Suspensionsverfahren oder auch Polymerisationsverfahren in Lösung.

Eingesetzt zur Polymerisation von Ethylen und zur Copolymerisation von Ethylen mit anderen α -Olefinen zeigen die erfundungsgemäßen Metallocenkomplexe gute Polymerisationsaktivität und führen dabei zu Polymerisaten mit relativ großem Molekulargewicht. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

45 Beispiele

Die Ligand- und Komplexsynthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Folgende Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: $(Me_3Si)_2N\text{BCl}_2$ (Angew. Chem. 1964, 76, 499), $\text{Na(C}_5\text{H}_5)$ (Chem. Ber. 1956, 89, 434), $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (J. Chem. Soc., 1960, 3857), $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ (Inorg. Synth. 1982, 21, 135), $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$ (Chem. Ber. 1994, 127, 1605), $(i\text{-Pr})_2\text{N}\text{BCl}_2$ (J. Chem. Soc., 1960, 5168).

NMR: Varian Unity 500 bei 499.843 MHz (^1H , interner Standard TMS), 150.364 MHz (^{11}B , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in C_6D_6 als externer Standard), 123.639 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, APT, interner Standard TMS), wenn nicht besonders gekennzeichnet wurden alle NMR-Spektren in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel aufgenommen. Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 (70ev) aufgenommen und die Elementaranalysen (C, H, N) mit einem Carlo-Erba elemental analyzer, model 1106 erhalten.

Beispiel 1

Herstellung von $\text{Li}_2[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (1)

8,23 g (93,54 mmol) Na(C₅H₅) wurden in 100 ml Hexan suspendiert. Bei Zimmertemperatur wurden eine Lösung von 11,13 g (46,05 mmol) (Me₂Si)₂NBCl₂ in 20 ml Hexan zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt. Dazu wurden 57,6 ml (92,10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan tropfenweise zugegeben. Sofort entstand ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und dann noch eine Stunde gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 150 ml Hexan über Nacht extrahiert. Die Mischung wurde filtriert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14.13 g (98%) weißer pyrophorher Feststoff

DE 198 58 016 A 1

¹H-NMR ([D₆] THF): δ = 0,01 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 5,83 (m, 4H, C₅R₄), 6,45 (m, 4H, C₅H₄).
¹¹B-NMR: δ = 46,6 (s)
¹³C-NMR: δ = 4,31 (s, Si(CH₃)₃), 103,16, 106, 63, 116, 63 (C₅H₄).

Beispiel 2

5

Herstellung von Cl₂Ti[(C₅H₄)₂BN(SiMe₃)₂] (2)

Methode A

10

Wie oben beschrieben wurden 3,20 g (13,24 mmol) (Me₃Si)₂NBCl₂ und 2,39 g (27,17 mmol) Na(C₅H₅) zur Reaktion gebracht. Zu dem erhaltenen Filtrat wurden 16,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan gegeben. Die leicht gelbe Suspension wurde 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann auf -100°C abgekühlt. Dann wurden 4,90 g (13,24 mmol) TiCl₃(THF)₃ und 20 ml THF dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe von leicht braun nach dunkel violett änderte. Die Suspension wurde 3 h gerührt und dann mit 1,84 g (6,62 mmol) PbCl₂ behandelt. Nach Röhren für 16 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, dann wurde abfiltriert. Ausbeute: 4,43 g (80%) dunkelroter Feststoff nachdem die Lösung bei -30°C gelagert wurde.

¹H-NMR: δ = 0,08 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 5,53 (m, 4H, C₅H₄), 7,05 (m, 4H, C₅H₄).

20

¹¹B-NMR: δ = 46,6 (s)

¹³C-NMR: δ = 4,89 (s, Si(CH₃)₃), 114,85, 133,44 (C₅H₄)

MS: m/z (%): 417 (35) (M⁺), 402 (15) (M⁺-Me), 382 (25) (M⁺-C₁)

C₁₆H₂₅NBCl₂Si₂Ti (418,18):

ber.:

C 45,96, H 6,27, N 3,35;

25

gef.:

C 46,56, H 7,05, N 2,87.

Beispiel 3

30

Herstellung von (Me₂N)₂Ti[(C₅H₄)₂BN(SiMe₃)₂] (3)

35

Wie oben beschrieben wurden 2,08 g (8,60 mmol) (Me₂Si)₂NBCl₂ und 1,51 g (17,20 mmol) Na(C₅H₅) zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Filtrat wurde auf -30°C gekühlt und eine Lösung von 1,93 g (8,60 mmol) (Ti(NMe₂)₄ in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe von gelb nach dunkelrot veränderte. Nach Röhren für 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 10 ml Hexan suspendiert. Nach Filtration und anschließendem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 1,05 g (28%) (3) als dunkelroter Feststoff erhalten.

¹H-NMR: δ = 0,09 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 3,14 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 5,42 (m, 4H, C₅H₄), 6,73 (m, 4H, C₅H₄).

40

¹¹B-NMR: δ = 46,9 (s)

¹³C-NMR: δ = 4,89 (s, Si(CH₃)₃), 51,11 (N(CH₃)₂), 112,73, 131,66 (C₅H₄)

C₂₀H₃₈N₂BSi₂Ti (435,43):

ber.:

C 55,17, H 8,80, N 9,65;

45

gef.:

C 55,62, H 8,22, N 9,59.

Beispiel 4

50

Herstellung von (Me₂N)ClTi[(C₅H₄)₂BN(SiMe₃)₂] (4)

55

Wie oben beschrieben wurden 1,09 g (4,50 mmol) (Me₂Si)₂NBCl₂ und 0,88 g (10,00 mmol) Na(C₅H₅) zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Filtrat wurde auf -30°C gekühlt und eine Lösung von 1,01 g (4,50 mmol) Ti(NMe₂)₄ in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 0,84 g (4,50 mmol) (C₄H₈N)₂BCl gegeben. Nach Röhren für 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 20 ml Hexan suspendiert. Nach Filtration und anschließendem Lagern bei -30°C erhielt man 0,79 g (41%) (4) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,28 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 3,26 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 5,08 (m, 2 H, C₅H₄), 5,29 (m, 2 H, C₅H₄), 6,62 (m, 2 H, C₅H₄), 6,83 (m, 2 H, C₅H₄).

60

¹¹B-NMR: δ = 46,4 (s)

¹³C-NMR: δ = 7,53 (s, Si(CH₃)₃), 57,54 (N(CH₃)₂), 115,73, 117,57, 126,93, 128,54 (C₅H₄)

C₁₈H₃₂N₂BClSi₂Ti (426,80):

ber.:

C 50,66, H 7,56, N 6,56;

65

gef.:

C 50,23, H 7,59, N 6,39.

DE 198 58 016 A 1

Beispiel 5

Herstellung von $\text{Cl}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (2)

5

Methode B

Wie für (4) beschrieben wurden 1,45 g (6,00 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+\text{Cl}_2$ und 1,08 g (12,30 mmol) $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ zur Reaktion gebracht. Zu dem erhaltenen Filtrat wurde eine Lösung von 1,34 g (6,00 mmol) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 5 ml Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 2,24 g (12,00 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$ versetzt. Man erhielt 10 0,38 g (15%) (2) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

Beispiel 6

Herstellung von $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (5)

15

Zu einer Suspension aus 10,0 g (113,6 mmol) $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ in 100 ml Hexan wurde bei 20 W eine Lösung aus 10,33 g (56,8 mmol) $(\text{i-Pr})_2\text{N}^+\text{Cl}_2$ in 25 ml Hexan getropft. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde 2d bei 20°C gerührt. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte dann nur noch 1 Signal bei 1 etwa 40 ppm für das disubstituierte Produkt (Edukt: 31 ppm, mono-*cp*-chlor-Produkt: 35 ppm). Die Reaktionsmischung wurde von ausgefallenem NaCl abfiltriert.

20 Zur Reindarstellung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelblichorangefarbenes trübes Öl zurückblieb. Der Rückstand wurde einer fraktionierenden Destillation bei $5 * 10^{-2}$ mbar unterworfen. Das Produkt wurde bei dem angegebenen Druck bei 72–75°C zunächst als klare, gelbliche Flüssigkeit, nach 10 min bei 20°C in Form leicht gelblicher, niedrigschmelzender Kristalle erhalten (Ausbeute 18%, thermolabile Substanz, größtenteils Zersetzung bei 25 der Destillation).

Analytik:

25 $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): 40,18 ppm, $^1\text{H-NMR}$ C_6D_6): 1,06, 1,08, 1,14 (je dublett, CH_3 am isoprop. 3 Isomere!); 2,85, 2,94, 3,04 (je multiplett, CH_2 am *cp*-Ring); 3,62–3,92 (3* multiplett, CH am isoprop.); 6,2–6,8 (multipletts, CH am *cp*-Ring). MS (EI) (fragment, %): 241 (M^+ , 95%), 226 ($\text{M}^+ \cdot \text{CH}_3$, 95%), 198 ($\text{M}^+ \cdot \text{iprop}$, 30%), 176 ($\text{M}^+ \cdot \text{cp}$, 45%) (korrig. Isotopenmuster).

Beispiel 7

Herstellung von $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}_2$ (6)

35

Zu dem Filtrat der Reaktionslösung von (5) wurden bei 10°C 2 Äquivalente Butyllithium-Lösung (1,6 M) zugetropft, und bei 20°C über Nacht gerührt, wobei ein schneeweisser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde unter Schutzgas abfiltriert und 2 mal mit je 50 ml Hexan gewaschen. Man erhielt das Dilithiosalz als weißes, stark pyrophores Pulver in quantitativer Ausbeute.

Analytik:

40 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$): 1,23 ppm (dublett, CH_3); 4,52 (multiplett, CH am isoprop.); 5,73 und 5,83 (je pseudo-triplett, CH am *cp*).

$^{11}\text{B-NMR}$ $\text{D}_8\text{-THF}$: 41,86 ppm.

45

Beispiel 8

Herstellung von $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ (7)

Eine Lösung aus 15 mmol (5) in 30 ml Hexan wurde auf –60°C gekühlt und eine Lösung aus 3,35 g (15 mmol) 50 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 10 ml Hexan zugetropft. Die Lösung wurde langsam auf 20°C erwärmt, wobei bei etwa –15°C eine deutliche tiefrote Färbung der Reaktionslösung einsetzte. Die Lösung wurde 1 h bei 20°C gerührt und mit 1,38 g (7,5 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$ umgesetzt, weitere 2 h bei 20°C gerührt im Vakuum auf etwa 50% eingeengt und bei –30°C zur Kristallisation gelagert. Nach 1 Tag wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Ausbeute: 3,02 g (55%).

Analytik: (C_6D_6):

55 $^{11}\text{B-NMR}$: 40,3 ppm; $^1\text{H-NMR}$: 1,04 (d, 12 H, CHCH_3); 3,10 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 4,87, 5,43, 6,70, 6,90 (je m, je 2 H, CH_{cp}). MS (EI): 366 (M^+ , 15%), 322 ($\text{M}^+ \cdot \text{NMe}_2$, 100%), 287 ($\text{M}^+ \cdot \text{NMe}_2 \cdot \text{C}_1$, 10%), 176 (TiCp_2 , 10%).

Beispiel 9

60

Herstellung von $(\text{i-Pr})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ (8)

Die Herstellung erfolgte analog zur Darstellung von (7) unter Einsatz von 5,9 mmol (5) in 20 ml Hexan, 6,0 mmol (1,36 g) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 5 ml Hexan und 6,1 mmol (1,11 g) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{BCl}$. Ausbeute: 920 mg (43%).

$^{11}\text{B-NMR}$: 40,7; $^1\text{H-NMR}$: 1,36 (d, 12H, CHCH_3); 5,61, 7,06 (je m, je 4H, CH_{cp}).

65

DE 198 58 016 A 1

Beispiel 10

Herstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (9)

Zu einer Suspension von 3,7 g (11 mmol) (1) in 30 ml Diethylether wurden bei -70°C 4,13 g (11 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ als Feststoff zugegeben und mit 20 ml Toluol nachgespült. Die Reaktionsmischung wurde im Kühlbad langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich die anfangs leicht gelbliche Farbe intensivierte. Danach ließ man für 16 h bei Zimmertemperatur röhren. Die Lösung wurde filtriert und dann im Vakuum auf ca. 50% des Ausgangsvolumens eingeengt. Diese Lösung wurde bei -30°C gelagert. Nach 24 h erhielt man gelbe Kristalle. Es wurde abfiltriert und die Mutterlauge eingeengt und erneut bei -30°C gelagert. Man erhielt gelbe Kristalle. Die vereinigte Ausbeute betrug 3,92 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,11$ (s, 18 H, SiMe_3), 5,16, 6,62 (pseudo-t, 4 H CpH)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5,0$ (s, SiMe_3), 109,6, 124,9 (2s, CpH)
 $^{11}\text{B-UMR}$ (C_6D_6): $\delta = 47,4$ (s)
MS: m/z (%): 461 (5, M^+), 446 (3, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 91 (80, Zr^+), 66 (40, Cp $^+$).

5

10

15

Beispiel 11

Ethylen-Polymerisation

Allgemeine Polymerisationsvorschrift

20

In einem mit Inertgas gespülten 250-ml-Autoklaven wurde das Metallocen in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in wenig Toluol gelöst. Dazu wurde dann die entsprechende Menge ($\text{Al} : \text{Zr} = 100 : 1$ (mol : mol)) MAO (Methylalumoxan 10 gew.-%ig in Toluol) zugegeben. Man erreichte so ein Gesamtvolumen von ca. 100 ml. Danach wurde Ethylen bis auf einen Druck von 5 bar aufgepreßt. Die Polymerisation wurde bei 20°C für 15 min durchgeführt. Anschließend wurde der Autoklav entspannt und das Polymer abfiltriert. Weitere Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

25

Tabelle 1

Komplex	Al:M (mol:mol)	Temp. (°C)	Polym.- zeit (min)	Ein- waage (mg/g)	Aus- beute (g)	Aktivität (gPE/ gKat.*h)	eta- Wert (dl/g)
7	100	20	15	18,6	24,4	5250	3,35
9	1000	20	15	24,4	17,04	3777	n.b.
9	650	60	5	10,2	7,74	9106	n.b.

30

35

n.b.: nicht bestimmt

40

Patentansprüche

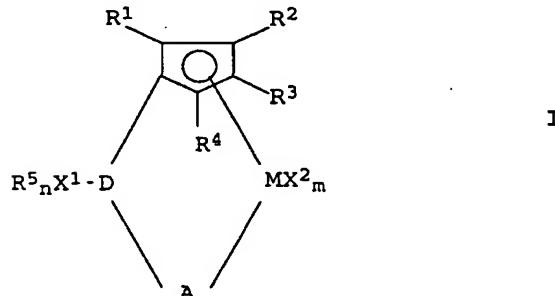
1. Metallocenkomplexe von Metallen der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems, bei denen mindestens ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienylrest mit einem Element der Gruppe III des Periodensystems verbunden ist, welches Element der Gruppe III des Periodensystems Bestandteil eines Brückengliedes zwischen diesem Cyclopentadienylrest und dem Metallatom ist und welches Element der Gruppe III des Periodensystems als einzigen weiteren Substituenten eine stickstoff-, phosphor- oder schwefelorganische Gruppe trägt.
2. Metallocenkomplexe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I

45

50

55

60



in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

M ein Metallatom der 4., 5. oder 6. Nebengruppe des Periodensystems

65

D ein Element der Gruppe III des Periodensystems,

R¹, R², R³, R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5-7-gliedriges Cycloalkyl, welches seinerseits mit einer C₁-C₁₀-Alkylgruppe substituiert sein kann, C₆-bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁴ auch 5-

DE 198 58 016 A 1

gliedrige cyclische Gruppen bilden können, welche ihrerseits mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen oder SiR⁶₃-Gruppen substituiert sein können oder weitere anellierte Ringsysteme enthalten können,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder -Arylalkyl oder C₁-C₁₀-Trialkylsilyl,

R⁶ C₁- bis C₄-Alkyl,

m Zahl der Nebengruppe des Metallatoms M minus 2,

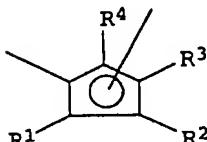
n 2 wenn X¹ Stickstoff oder Phosphor bedeutet, 1 wenn X¹ Schwefel bedeutet,

X¹ Stickstoff, Phosphor oder Schwefel,

X² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Hydrocarbyl, N(C₁-C₁₅-Hydrocarbyl)₂ oder Halogen,

A ein Rest

10

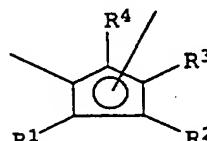


15

oder ein Rest, welcher über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an M koordiniert ist.

3. Metallocenkomplexe nach Anspruch 1 oder 2, in welchen A ein Rest

20



25

ist.

4. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, in welchen A eine Gruppe

-ZR⁷₂-NR⁸-

30

ist, in welcher

Z Silizium oder Kohlenstoff und

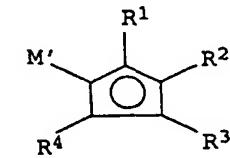
R⁷, R⁸ Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl oder Kombinationen dieser Reste mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliziumatomen

bedeuten.

5. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 4, in welchen X¹ Stickstoff bedeutet.

6. Metallocenkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 5, in welchen R⁵ Trialkylsilyl bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung R⁵_nX¹-BY₂ (II), in welcher Y Halogen bedeutet, mit einer Verbindung



(III)

in welcher M' ein Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, in Gegenwart eines Metallalkyls umsetzt und das Reaktionsprodukt dann mit einer M-Halogenid-Verbindung und zuletzt mit einem Oxidationsmittel reagieren läßt.

50 8. Verwendung der Metallocenkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Katalysatorkomponenten für die Homo- und Copolymerisation von C₂-C₁₀- α -Olefinen.

55

60

65